

学校编码：10384

学号：200125078

分类号_____

密级_____

UDC _____

厦 门 大 学
硕 士 学 位 论 文

高硫合成气制甲硫醇钼氧基催化剂研究

The Study of Mo-O-based Catalysts for Methanethiol

Synthesis from High H₂S-containing Syngas

王 琪

指导教师姓名：杨意泉 研究员

专 业 名 称：物理化学

论文提交日期：2004-7-7

论文答辩时间：2004-7-17

学位授予日期：

答辩委员会主席：_____

评 阅 人：_____

2004 年 7 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的
研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研
究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担
由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要.....	A
第一章 绪论.....	1
1.1 甲硫醇的应用.....	1
1.2 甲硫醇的传统生产方法.....	4
1.3 由合成气为原料合成甲硫醇的研究进展.....	6
1.4 课题的由来.....	7
1.5 本文研究的目的和思路.....	9
第二章 实验部分.....	10
2.1 实验试剂及气体.....	10
2.2 催化剂的制备.....	11
2.3 催化剂的活性评价.....	12
2.4 结果的处理.....	15
2.5 谱学表征.....	16
第三章 高硫化氢合成气制甲硫醇钼氧基催化剂的性能.....	18
3.1 以钼酸钾为前驱体所制得的催化剂的性能.....	18
3.2 以钼酸铵为前驱体所制得的催化剂的性能.....	22
3.3 过渡金属助剂对钼氧基催化剂性能的影响.....	25
3.4 小结.....	30
第四章 负载型钼氧基催化剂的性能表征.....	31
4.1 催化剂及参比样的 BET 测试.....	31
4.2 K_2MoO_4/SiO_2 与 K_2MoO_4-CoO/SiO_2 催化剂的表观活化能...36	36
4.3 钾助剂促进的钼氧基催化剂的表征.....	37

4.4	钴助剂促进的钼氧基催化剂的表征.....	51
4.5	小结.....	60
第五章	负载型钼氧基催化剂的作用机理初探.....	61
5.1	钾助剂的作用.....	61
5.2	钴助剂的作用.....	64
参考文献	66
发表论文	73
致谢	75

Content

Abstract.....	A
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1. Application of methanethiol.....	1
1.2. Traditional method for the production of methanethiol.....	4
1.3. Review of CH ₃ SH synthesis from syngas.....	6
1.4. Origin of the subject.....	7
1.5. Purpose of the subject.....	9
Chapter 2 Experiments.....	10
2.1. Reagent.....	10
2.2. Preparation of the catalysts.....	11
2.3. Activity assay of the catalysts.....	12
2.4. Calculation of the activity assay results.....	15
2.5. Characterization of the catalysts.....	16
Chapter 3 Performance of Mo-O-based Catalysts for CH₃SH Synthesis from High H₂S-containing Syngas.....	18
3.1. Performance of the catalysts come from K ₂ MoO ₄	18
3.2. Performance of the catalysts come from (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	22
3.3. Effect of the promoter transition metal.....	25
3.4. Conclusion.....	30

Chapter 4 The results and Discussions of the	
Characterization of Supported Mo-O-based	
Catalysts.....	31
4.1. BET test	31
4.2. Apparent activation energy of K_2MoO_4/SiO_2 and	
K_2MoO_4-CoO/SiO_2	36
4.3. Characterization of Mo-O-based catalysts promoted by K...37	
4.4. Characterization of Mo-O-based catalysts promoted by Co...51	
4.5. Conclusion.....	60
Chapter 5 Mechanism of Methanethiol Synthesis over	
Supported Mo-O-based Catalysts.....	61
5.1. Effect of the promotor K.....	61
5.2. Effect of the promotor Co.....	64
References.....	66
Publications.....	73
Acknowledgement.....	75

摘 要

甲硫醇 (CH_3SH) 是一种重要的化工原料, 在农药、医药、饲料和合成材料中广泛应用。当前甲硫醇在合成蛋氨酸领域的用量最大。传统工业采用甲醇和硫化氢为原料合成甲硫醇。本文研究由含硫化氢合成气 ($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$) 一步法制甲硫醇, 省去了合成气制甲醇的中间步骤, 有利于降低生产成本。

本课题组曾研究过由四硫代钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$ 和四硫代钼酸钾 $[\text{K}_2\text{MoS}_4]$ 为前驱物制备合成甲硫醇的负载型钼硫钾基 (Mo-S-K 基) 催化剂, 本文采用钼酸钾 $[\text{K}_2\text{MoO}_4]$ 和钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ 为前驱物, 以过渡金属和 K_2CO_3 为促进剂, 研究了这系列的合成甲硫醇负载型钼氧钾基 (Mo-O-K 基) 催化剂; 与 Mo-S-K 基催化剂相比, Mo-O-K 基催化剂制备的步骤简单, 所制备的催化剂活性较高, 有利于工业化大规模生产。

本文创新点主要有两个方面: (1) 开发了以 SiO_2 为载体的 $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ (25/100) 和 $\text{MoO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ (25-15/100) 合成甲硫醇的催化剂。在 0.2 MPa, 300 , 空速为 3000 h^{-1} 的反应条件下, 甲硫醇的选择性大于 98 %, 时空产率分别为 0.58 和 $0.37 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 比 $\text{K}_2\text{MoS}_4/\text{SiO}_2$ (28/100) 分别提高了五倍和三倍。(2) 研究过渡金属助剂对钼氧基催化剂合成甲硫醇促进作用的结果表明, 其作用大小为 $\text{CoO} > \text{NiO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$, 活性较好的 $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-CoO}/\text{SiO}_2$ (25-5/100) 催化剂合成甲硫醇的时空产率为 $0.76 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 比 $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ (25/100) 提高了 $0.18 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; $\text{CoO-MoO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ (5-25-15/100) 催化剂合成甲硫醇的时空产率为 $0.71 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 比 $\text{MoO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ (25-15/100) 催化剂提高了 $0.34 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

对上述钼氧基催化剂进行了 BET、XRD、Raman、ESR 和 XPS 等表征。BET 表征显示,随着负载物的添加,催化剂的比表面积和孔容都有所降低,而孔径却有所增加。XRD 表征显示,反应前的催化剂表面存在 MoOK (或 CoMoOK) 相;反应后的催化剂表面存在 MoSOK (或 CoMoSOK) 相;而无钾催化剂表面存在 MoS_2 晶相。Raman 表征显示,钾盐的加入使八面体的钼减少,四面体的钼增多; CoO 加入形成了 CoMoOK 物种;反应后催化剂随着钾添加量的增加, MoS_2 的含量逐渐减少,可能形成了 MoOK (或 CoMoOK) 物种,使 Mo^{6+} 较难被硫化。ESR 表征显示,反应后的催化剂包含了 oxo-Mo^{5+} 和 thio-Mo^{5+} 物种;添加钾后,催化剂中 oxo-Mo^{5+} 物种增多, thio-Mo^{5+} 物种减少;添加 CoO 后 oxo-Mo^{5+} 物种减少而 thio-Mo^{5+} 物种增加。XPS 表征显示,反应后催化剂中 Mo 存在着 Mo^{6+} 、 Mo^{5+} 、 Mo^{4+} 三种混合价态, S 存在着 S^{6+} 、 S^{2-} 、 S_2^{2-} 三种价态,钾和钴的加入使 Mo^{4+} 、 Mo^{6+} 、 S^{2-} 和 S_2^{2-} 物种的含量减少,而 Mo^{5+} 和 S^{6+} 物种含量增多。最后本文提出甲硫醇合成的可能反应机理。

本工作得到德国 Degussa A G 公司的关注,已经进行了第一阶段的合作,第二阶段的合作正在洽谈中。

关键词:高硫合成气;甲硫醇;钼氧基催化剂.

Abstract

Methanethiol is an important intermediate for synthesis of pesticide, medicine, feed and synthesize material. It was mainly used in the synthesis of methionine at present. The conventional pathway for producing methanethiol is based on the reaction of CH_3OH and H_2S . In our lab, methanethiol is synthesized by one step from H_2S -containing syngas ($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$), so as to save the middle step of methanol synthesis from syngas, which directly lead to reduce the cost.

A series of supported Mo-S-K catalysts were successfully developed and used to the synthesis of methanethiol from H_2S -containing syngas. For the preparation of the catalysts, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ or K_2MoS_4 is taken as their precursor. Recently, A series of new supported Mo-O-K-based catalysts prepared from K_2MoO_4 and $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ and promoted by transition metals are developed and successfully used to the reaction. In comparison with Mo-S-K-based catalysts, the later is found to have much higher activity and selectivity and easy preparation as well.

There are two points of creativity in our work. (1) Two efficient catalysts, namely $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ (25/100) and $\text{MoO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ (25-15/100) in which SiO_2 is taken as carrier have been developed. Under the reaction conditions of 0.2 MPa, 300 °C, 3000 h^{-1} , the selectivities of CH_3SH are all over 98 %, and the yields of CH_3SH are 0.58 and 0.37 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ on $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{SiO}_2$ (25/100) and $\text{MoO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ (25-15/100) catalysts respectively, which are found to be 5 and 3 times higher than that on $\text{K}_2\text{MoS}_4/\text{SiO}_2$ (28/100) catalyst. (2) The study on the promotion of transition metal for the methanethiol synthesis shows that the activity

sequence is as follows: $\text{CoO} > \text{NiO} > \text{Fe}_2\text{O}_3$. The methanethiol yields on the $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-CoO/SiO}_2$ (25-5/100) and $\text{CoO-MoO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{/SiO}_2$ (5-25-15/100) catalysts are 0.76 and $0.71 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ respectively, which are found to be 0.18 and $0.34 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ higher than those on $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{/SiO}_2$ (25/100) and $\text{MoO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{/SiO}_2$ (25-15/100).

BET, XRD, Raman, ESR, XPS had been used to characterize the former catalysts. The BET characterization indicates that with the addition of promotor, the surface area and the pore volume of the catalysts decrease, but the diameter increases. XRD characterization indicates that the MoOK (or CoMoOK) is formed on the surface of the fresh catalysts and the MoSOK (or CoMoSOK) is formed on the surface of the catalysts used. Only the MoS_2 phase can be detected for K-free catalysts used. Raman characterization indicates that on the fresh catalysts, the addition of potassium increase the amount of tetrahedron molybdenum but decrease that of octahedral molybdenum. The doping of CoO leads to the formation of CoMoOK phase on the surface of fresh catalysts. On the sulfided catalysts, the addition of potassium decreases the amount of MoS_2 , leading to the formation of the Mo-O-K (or Co-Mo-O-K) phase on the surface of catalysts, which induced Mo hard to be sulfided. In the ESR characterization of the sulfided catalysts, the resonant signals of “oxo-Mo(V)” and “thio-Mo(V)” can be detected. The addition of K leads to increase of the amount of “oxo-Mo(V)”, but decrease that of “thio-Mo(V)”. The addition of Co leads to the decrease of the amount of “oxo-Mo(V)” in the catalysts, but the increase of the amount of “thio-Mo(V)”. The XPS characterization indicates that mixed valence both of Mo species Mo^{4+} , Mo^{5+} and Mo^{6+} and of three

kinds of S species S^{2-} , $(S-S)^{2-}$ and S^{6+} exist in the catalysts. As K and Co introducing into the catalysts, the amount of Mo^{6+} , Mo^{4+} , S^{2-} , S_2^{2-} decrease, but the amount of Mo^{5+} and S^{6+} increase. According to these observations, we suggest a possible mechanism on the formation of CH_3SH .

Degussa A. G. Corporation has paid attention to our work. The primary cooperation between us has established, and further cooperation is consulting.

Keywords: High H_2S -containing syngas; Methanethiol; Mo-O-based catalysts.

第一章 绪论

硫醇 (thiols) 通式为 RSH 。1834 年 Zeise 首先报道乙硫醇的制备成功^[1], 并发现它能与汞的氧化物反应, 反应产物能从液体中结晶析出。Zeise 将乙硫醇称为 “Mercaptans”, 意为 “捕汞者”。此后, 在英文中将有机硫醇都称为 “Mercaptans”, 如甲硫醇为 “Methyl Mercaptan”。1930 年, 国际化学联合会 (IUPAC) 将硫醇名称定为 “Thiols”, 如甲硫醇称为 “Methanethiol”。

甲硫醇 (CH_3SH) 又名硫氢甲烷, 甲烷硫醇, 是一种无色、有恶腥气味的气体, 沸点 5.9°C 。由于甲硫醇在硫醇有机物中相对分子量最小, 非常活泼, 其 S-H 键长 (1.82 \AA) 大于甲醇中的 O-H 键 (1.44 \AA)。甲硫醇呈酸性, 能与碱和许多重金属离子反应; S 原子上能发生氧化反应生成二硫化物; 能与不饱和烃发生加成反应。在农药, 医药, 饲料和合成材料中广泛应用。

1.1 甲硫醇的应用

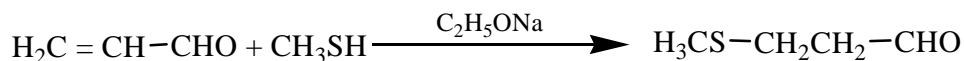
1.1.1 食品添加剂方面的应用

甲硫醇可以作为合成饲料添加剂、嗅味剂以及蛋氨酸的主要原料。蛋氨酸是最重要的氨基酸之一, 在饲料工业、医药工业、保健产品和食品业中广泛应用。可以作为强化饲料的营养成分, 弥补氨基酸平衡的饲料添加剂; 医药方面是复合氨基酸的主要组分之一, 还可利用其具有抗脂肪肝的作用, 用作保肝制剂。

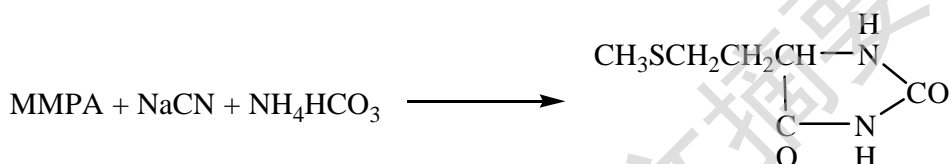
甲硫醇在蛋氨酸合成领域中需求量很大。每合成一吨蛋氨酸就需要 0.4 吨甲硫醇, 而全世界每年蛋氨酸产量约 25 万吨, 约需甲硫醇 $10\sim 12$ 万吨, 我国现在年需蛋氨酸量为 7 万吨^[2], 而目前国内年产甲硫醇仅为 1 万吨, 需甲硫醇约在 3 万吨。

工业上合成蛋氨酸的氰化钠路线^[3]:

第一步：在乙醇钠催化作用下，甲硫醇和丙烯醛反应制得 β -甲硫基丙醛（MPPA）。



第二步：MMPA 与氰化钠、碳酸氢铵反应生成 5-(β -甲硫醇基) 氰化物（MMEP）。



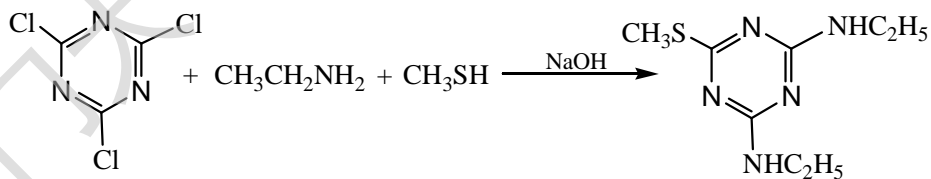
第三步：MMEP 在 NaOH 溶液中水解生成蛋氨酸钠。

第四步：蛋氨酸钠用盐酸酸化得右旋蛋氨酸。

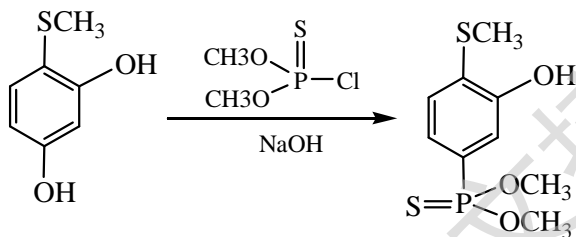
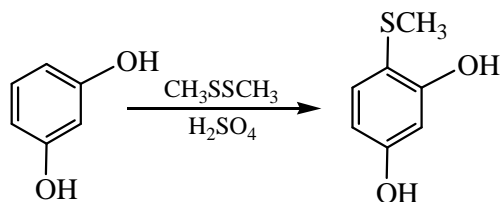
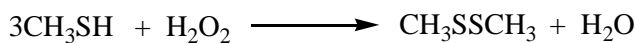
1.1.2 农药方面的应用

甲硫醇是合成除草剂西草净、杀虫剂灭多威、倍硫磷等的重要中间体。

西草净是一种选择性内吸传导型除草剂，主要用于稻田防除稗草牛毛草等，与杀草丹、丁草胺混用，可扩大其杀草谱的范围，也可用于玉米、大豆、花生、棉花等农作物的除草。西草净可由甲硫醇与乙胺、三聚氯氰在氢氧化钠作用下合成。



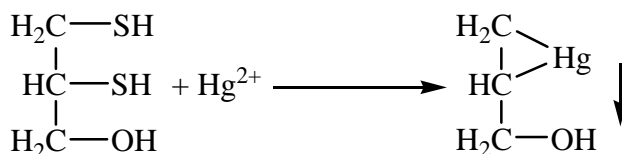
倍硫磷是对人畜低毒的有机磷杀虫剂，对杀灭多种害虫有效，残效期长，主要用于杀灭大豆食心虫、棉花害虫、果树害虫、蔬菜和水稻害虫，也可用于防治蚊、蝇、臭虫、蟑螂等。甲硫醇可与过氧化氢反应生成二甲基二硫，然后与间甲酚作用生成对甲硫基间甲酚，在 NaOH 作用下，与 *O,O*-二甲基硫代磷酰氯反应得倍硫磷。



近年来国内开发了一系列氨基甲酸酯类农药均须采用甲硫醇（或其盐）作为甲硫基化试剂，这类农药如 N-（甲基氨基羰氧基）硫代乙亚氨酸甲酯（Methomyl）^[4-6]，双-[O-（1-甲硫基乙叉胺）-N-甲基氨基甲酸]-N', N'-硫化物（Thiodicarb）^[7]和 O-（甲基氨基甲酰基）-2-甲基-2-甲硫基丙醛肟（Aldicarb）^[8]等。

1.1.3 医药方面的应用

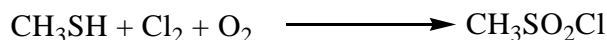
在维生素的合成中甲硫醇是主要的中间体；甲硫醇又是合成防紫外线辐射剂的最佳中间体；甲硫醇可以和重金属盐如汞、铅、镉、铜、银盐作用生成不溶于水的重金属盐沉淀，因而可用来制备重金属的解毒剂。常用的二巯基丙醇 $[\text{CH}_2(\text{SH})\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_2\text{OH}]$ ，俗称“巴尔”可夺取已和有机体内蛋白质结合的重金属，形成稳定的环硫化合物，从体内排出，达到解毒目的。



硫醇还可用于有机砷的解毒。目前，甲硫醇在医药行业中的使用正被广泛的研究和开发。

1.1.4 其它方面的应用

甲硫醇经湿式氧化法制备甲基磺酰氯：



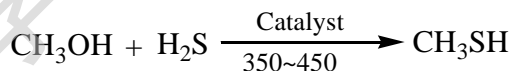
甲基磺酰氯可用作邻苯二甲酰苷酸甲酯化的催化剂、芳香族叔胺与丙烯腈共聚的催化剂、液态 SO_2 的稳定剂、干性油印刷油墨、涂料的快速固化剂；此外，还可作为聚酯的染色改良剂，彩色照片的调色剂；还可作为羊毛染色助剂；在橡胶工业中甲硫醇作为硫化剂使用。

由于甲硫醇具有恶臭，空气中含有五亿分之一（体积比）即可嗅出，因此可以在煤气、天然气、石油液化气中加入少量甲硫醇作为赋臭剂。

1.2 甲硫醇的传统生产方法

目前甲硫醇常见的生产方法包括硫化氢-甲醇法、氯甲烷-硫化碱法、硫脲-硫酸二甲酯法、甲醇-二硫化碳法、磺酰氯与硫酸还原法等五种。

1.2.1 甲醇和硫化氢合成甲硫醇：



此法为高温（350~450）气相反应，以活性铝土为主催化剂，采用流化床反应器。以甲醇计反应收率可达 90%^[9]。自二十世纪二十年代以来陆续有专利和文献报道用甲醇和硫化氢合成甲硫醇的催化剂及其工艺流程^[10-17]。典型的生产流程图如图 1.1^[18]。该方法适宜工业化大规模生产，但原料硫化氢运输和储存比较困难，必须在有副产硫化氢资源的地区才能采用。

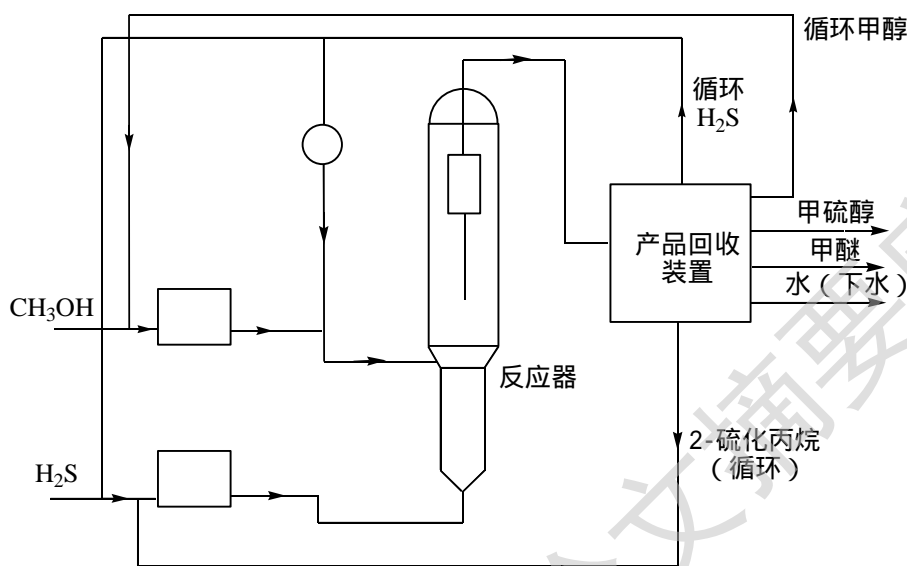


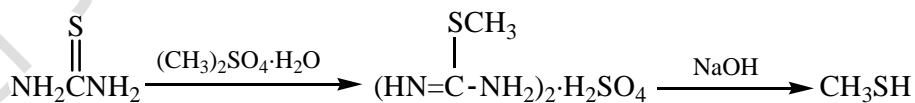
图 1.1 甲醇-硫化氢生产甲硫醇流程图

1.2.2 甲基卤与硫化钾（钠）反应^[19]：



利用 CH_3Cl 和 NaSH 反应可以制备甲硫醇，该反应在搅拌压力釜中进行，反应温度 $27 \sim 70^\circ\text{C}$ ，压力 $(6.9 \sim 20.7) \times 10^5 \text{ Pa}$ ，反应时间 $15 \text{ min} \sim 2 \text{ h}$ ，甲硫醇收率 $75 \sim 80\%$ 。该法成本高，收率低，有副产物甲硫醚（DMS），有污染，适宜小规模生产。

1.2.3 硫酸二甲酯或卤代烷与硫脲反应^[20-22]：



该法是采用硫脲与硫酸二甲酯反应后加碱水解的方法制备甲硫醇。将水加入反应釜中，加入硫脲，然后滴加硫酸二甲酯，当温度自然升至 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 时，再加热至 120°C ，反应至物料呈粘稠状为佳。经放料、冷却、过滤得甲

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库